

10/527512

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/026447 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/96

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010042

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. September 2003 (10.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 42 081.5 11. September 2002 (11.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ENVICA GMBH [DE/DE]; Bargloyer Weg 12, 27793 Wildeshausen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLUTTIG, Alexander [DE/DE]; Nordstrasse 18, 02991 Lautz (DE).  
FÖRSTER, Marcel [DE/DE]; Ehnemstrasse 14, 26121 Oldenburg (DE).

(74) Anwalt: HARMSSEN . UTESCHER; Alter Wall 55, 20457 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE REGENERATION OF PHOSPHOR-LADEN DENOX CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REGENERATION VON PHOSPHORBELASTETEN DENOX-KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the regeneration of deNOx catalysts with a reduced activity caused by the accumulation of phosphor and phosphorous compounds. The method is characterised in that the catalysts are treated with an essentially aqueous solution of water-soluble alkaline reacting alkaline earth salts, ammonium hydroxide, or alkaline reacting ammonium salts, or water-soluble organic amines with an approximate pK value ranging between 2.5 and 5.5 and that the excess alkali is neutralised by subsequent treatment with inorganic or organic acids.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren mit verimderter Aktivität aufgrund von Akkumulation von Phosphor und Phosphorverbindungen und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren mit einer im wesentlichen wässrigen Lösung von wasserlöslichen alkalisch reagierenden Erdalkalisalzen, Ammoniumhydroxid oder alkalisch reagierenden Ammoniumsalzen oder wasserlöslichen organischen Aminen mit einem pk zwischen etwa 2,5 bis 5,5 behandelt und überschüssiges Alkali durch eine nachfolgende Behandlung mit anorganischen oder organischen Säuren neutralisiert wird.

WO 2004/026447 A1

## Verfahren zur Regeneration von phosphorbelasteten Denox-Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von  
5 phosphorbelasteten Denox-Katalysatoren.

Bei der Stromerzeugung unter Verwendung fossiler Brennstoffe entstehen zwangsläufig Abgase, die neben Flugstaub vor allen Dingen Stickoxide und Schwefeldioxide als umweltschädigende Verbindungen enthalten. Die  
10 Abgase müssen daher, soweit wie möglich, von diesen Verbindungen gereinigt werden, bevor sie an die Außenwelt abgegeben werden können, d.h. mit anderen Worten, daß sowohl eine Entschwefelung wie auch eine Entstickung und eine Entfernung von Flugstaub durch Filter notwendig sind. Die Entschwefelung wird nach unterschiedlichen Verfahren  
15 durchgeführt, wobei aber im wesentlichen das bei der Verbrennung entstehende  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  oxidiert, dann in Alkalilösung adsorbiert und schließlich meist in der Form von Gips entfernt wird. Parallel dazu wird die Entstickung durchgeführt, wobei Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und Luftsauerstoff zu elementarem Stickstoff und Wasser umgesetzt wird bzw.  
20 Stickstoffdioxid ebenfalls mit Ammoniak und Luftsauerstoff zu elementarem Stickstoff und Wasser reagiert. Diese Reaktion erfordert Katalysatoren, die als sogenannte Denox-Katalysatoren bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um Katalysatoren unterschiedlicher Form wie solche mit Glasfaserkörper oder um Waben- bzw. Plattenkatalysatoren  
25 auf der Basis von Titandioxid, die als aktive Komponenten die Oxide verschiedener Übergangsmetalle wie Vanadin, Molybdän bzw. Wolfram enthalten.

Derartige Katalysatoren lassen, je nachdem, welcher Brennstoff in dem  
30 Kraftwerk eingesetzt wird, nach Betriebsstunden beispielsweise in der

-2-

Größenordnung von 30.000 Stunden in ihrer Wirksamkeit nach, was einerseits bedingt ist durch Auflage von bzw. Verstopfung der Durchgänge durch Flugasche, andererseits aber auch durch Ausbildung von Sperrschichten durch das bei der im Zuge der Entstickung durch Restammoniak gebildete Ammoniumsulfat und außerdem durch eine Vergiftung der aktiven Zentren durch in der Abluft enthaltene Elemente bzw. Verbindungen wie beispielsweise Arsen, Phosphor usw.

Ein spezielles Problem stellt die Leistungsminderung von Denox-Katalysatoren durch Phosphorverbindungen dar. Bei Verwendung von Kohle als Brennstoff muß berücksichtigt werden, daß Kohle je nach Alter und Herkunft eine nicht unbeträchtliche Menge mineralischer Bestandteile aufweisen kann, wobei ein Teil dieser Verbindungen als Katalysatorgifte wirken wie beispielsweise Eisen, Arsen, Phosphor, Thallium, Antimon, Chrom usw. Der Gehalt an Phosphor, elementar oder in der Form von Phosphorpentoxid, kann, bezogen auf die Gesamtmenge der mineralischen Bestandteile der Kohle im Bereich von etwa 0,5 bis 1 Gew.-% liegen.

Phosphorverbindungen, die sich im Rauchgas befinden, setzen sich im Katalysator auf den Oberflächen nicht nur mechanisch fest, sondern gehen auch chemische Reaktionen mit den aktiven Bestandteilen ein und führen dadurch zu einer Verringerung der Leistung von Denox-Katalysatoren.

25

Die Entfernung von Metallen aus Denox-Katalysatoren unter Beibehaltung von Struktur und Aktivität des Katalysators wird beispielsweise in der DE 43 00 933 beschrieben, wobei bei diesem Verfahren zwei verschiedene Gasphasen eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist aber nicht geeignet, andere Schadstoffe aus dem Katalysator zu entfernen. Alle bisher

30

-3-

bekannten Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren, die mit Reaktionsflüssigkeiten arbeiten, wie beispielsweise EP 0 910 472, US 6,241,826, DE 198 05 295, DE 43 00 933, EP 0 472 853, US 4,914,256 können Phosphor nicht spezifisch entfernen, d.h. mit anderen Worten, daß es bislang keine Möglichkeit gibt, Katalysatorstörungen, die auf Phosphor zurückzuführen sind, zu behandeln. Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches die spezifische Entfernung von Phosphor aus Denox-Katalysatoren ermöglicht.

10 Zur Lösung der Aufgabe wird daher ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem der Katalysator zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Alkali aus der Gruppe der Erdalkalien, Ammonium oder organischen Amine und daran anschließend mit einer wäßrigen Lösung einer anorganischen oder organischen Säure behandelt wird.

15 Mit diesem Verfahren kann eine Leistung der Katalysatoren wiedergewonnen werden, die im Vergleich zu fabrikneuen Katalysatoren im gleichen Bereich oder sogar darüber liegt.

20 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die aufeinander folgende Einwirkung von wäßrigen Alkali und wäßriger Säure nicht nur eine weitestgehende Eliminierung von Phosphorverbindungen möglich ist, sondern daß im Zuge dieser Behandlung auch andere Katalysatorgifte entfernt werden wie beispielsweise Arsen, Thallium usw.

25 Da die zu regenerierenden Katalysatoren aus verschiedenen Kraftwerken stammen, die Kohlen unterschiedlicher Herkunft und Qualität als Brennstoff einsetzen, ist vor der Regeneration eine Analyse der chemischen Zusammensetzung des Katalysators und seines Verschmutzungsgrades unbedingt notwendig. Anhand der Analysenwerte

30

-4-

und der Gehalte an störenden Phosphorverbindungen ist es für den Fachmann ohne weiteres möglich, die benötigten Konzentrationen an Reaktionsflüssigkeiten und evtl. Vor- und Nachbehandlungsschritte im Vorwege zu bestimmen und an die jeweilige Lage anzupassen.

5

In der Regel weisen Katalysatoren, die regeneriert werden müssen, eine starke Staubbelastung auf, so daß sich eine mechanische Vorbehandlung zur Entfernung von Flugasche von den Katalysatoroberflächen bzw. – durchgängen beispielsweise durch Einsatz von Industriestaubsaugern oder Preßluft meist als notwendig erwiesen hat. Für den Fall, daß die Katalysatoren eine starke Sperrschicht aus Salzen wie Ammoniumsulfat, das durch die Umsetzung zwischen  $\text{SO}_3$  und dem sogenannten Ammoniakchlupf entsteht, aufweisen, kann noch eine Behandlung mit Wasser erfolgen, um diese Sperrschichten abzulösen.

15

Die Katalysatoren werden dann in eine Reaktionslösung eingebracht, die im wesentlichen eine wäßrige Lösung darstellt aus einer anorganischen oder organischen Base. Der Einsatz von starken Basen zur Regeneration von Katalysatoren wie Natron- oder Kalilauge ist an und für sich bekannt, aber hier hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Eliminierung von Phosphorverbindungen am besten durch Einsatz von mittelstarken Basen zu bewerkstelligen ist. Vorzugsweise werden daher Oxide oder Hydroxide der Erdalkalimetalle oder Ammoniumhydroxid oder organische Basen mit einem pk-Wert zwischen etwa 2,5 bis 5,5 eingesetzt. Anstelle der Oxide bzw. Hydroxide können auch alkalisch reagierende Salze zum Einsatz kommen wie Carbonate, Tartrate, Oxalate, Acetate usw., wobei die Wahl der konkret eingesetzten Verbindung von ihrer Wasserlöslichkeit und den Kosten eines solchen Produktes bestimmt wird.

-5-

Nach der Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung werden die Katalysatoren in einem weiteren Schritt einer Säurebehandlung unterzogen, um überschüssiges Alkali zu entfernen und die katalytisch wirksamen Zentren des Katalysators zu aktivieren. Als Säuren werden  
5 vorzugsweise anorganische Säuren eingesetzt wie Phosphorsäure, schwefelige Säure bzw. organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Benzolsulfonsäure oder Sulfanylsäure, wobei die Wahl im wesentlichen wieder von der Verfügbarkeit und den Kosten für derartige Verbindungen  
10 abhängt.

Beiden Lösungen werden vorzugsweise Tenside zugesetzt, um die Benetzbarkeit der Katalysatoroberflächen und das Eindringen der Reaktionsflüssigkeiten in die Poren des Katalysators zu verbessern. Der  
15 Zusatz an anionischen, kationischen, amphoteren, nichtionischen oder zwitterionischen Tensiden liegt in der Regel im Bereich zwischen 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird das Katalysatormodul – ggf.  
20 nach mechanischer Vorreinigung – in die Reaktionslösung eingetaucht, in der es je nach Verschmutzungsgrad und zusätzlicher Behandlung während einer Zeitspanne von 5 Minuten bis etwa 24 Stunden verbleiben kann. Um die Behandlungszeit abzukürzen, kann die Temperatur der Lösung, die im Prinzip zwischen Umgebungstemperatur und höheren  
25 Werten bis 100°C liegen kann, erhöht werden, und zwar vorzugsweise auf 60°C.

Außerdem kann die Behandlungszeit sowohl bei der alkalischen als auch bei der sauren Reaktionslösung dadurch abgekürzt und die Effektivität der  
30 Behandlung erhöht werden, daß entweder das Katalysatormodul selbst

-6-

bewegt wird oder dadurch, daß die Reaktionsflüssigkeit regelmäßig bewegt wird, wobei letzteres in einfacher Weise durch Rührwerke oder Tauchpumpen bewerkstelligt werden kann. Wenn der Katalysator bewegt werden soll, sollte dies vorzugsweise in Längsrichtung der Kanäle im Wabenkatalysator oder in Längsrichtung der Platten als Hubbewegung  
5 geschehen, die beispielsweise dadurch erzeugt werden kann, daß das Modul an einen Kran angehängt und entsprechend bewegt wird.

Die Bearbeitungszeit kann weiterhin dadurch verkürzt werden, daß das  
10 Modul niederfrequenten Schwingungen der Reaktionsflüssigkeiten oder Ultraschall ausgesetzt wird, wobei der Niederfrequenzbereich im Bereich von 50 bis 1000 Hz liegt und die Frequenz des Ultraschalls 10.000 bis 100.000 Hz, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 Hz beträgt. Die Behandlung mit Ultraschall führt zu einer lokalen Wellenbewegung der Flüssigkeit an  
15 der Katalysatoroberfläche und zur Ausbildung von Kavitationen, durch die Ablösung evtl. noch vorhandener Sperrschichten und die Ablösung von Phosphor- und anderen Verbindungen von der Keramik und damit die Freilegung von aktiven Zentren begünstigt werden.

20 Als besonders günstige Arbeitsvariante hat sich ein dreiteiliges Verfahren erwiesen, bei dem das Katalysatormodul einer primären Behandlung mit der alkalischen Reaktionsflüssigkeit, vorteilhafterweise unter Bewegung des Moduls oder der umgebenden Flüssigkeit und vorteilhafterweise mit Hub- oder Rührbewegungen unterzogen wird und daß das Modul dann in  
25 ein Ultraschallbecken überführt wird, wobei es in eine Reaktionslösung gleicher Zusammensetzung eingetaucht und beschallt wird. Die verunreinigte Reaktionsflüssigkeit im ersten Becken kann dann je nach Verschmutzungsgrad entweder weiter verwendet oder durch Filtration gereinigt werden. Nach der Ultraschallbehandlung wird das  
30 Katalysatormodul aus dem Beschallungsbecken entfernt und in ein

-7-

weiteres Becken mit saurer Lösung eingetaucht und hier ebenfalls wieder bewegt, ggf. zusammen mit der Reaktionsflüssigkeit, die auch bewegt werden kann. Das Modul wird dann mehrfach mit Wasser gespült und schließlich getrocknet, beispielsweise durch Heißluft mit 50 bis 400°C.

5

Da die als Aktivatoren bzw. aktive Zentren wirkenden Übergangsmetalloxide sowohl in Alkalien wie auch in Säuren bis zu einem gewissen Grade löslich sind, sollte zum Ende der Behandlung eine weitere Analyse zur Bestimmung des Gehaltes an Übergangsmetallen  
10 erfolgen. Falls der Austrag während der Regeneration zu einer Reduzierung des Gehaltes an Übergangsmetallen geführt hat, kann umgehend eine Nachimprägnierung auf den gewünschten Gehalt durch Zusatz einer entsprechenden wäßrigen Lösung und einer anschließenden Trocknung erfolgen.

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Denox-Katalysatoren, die aufgrund einer Akkumulation von Phosphor- und anderen Metall- oder Metalloidverbindungen in der Aktivität reduziert sind, wieder vollständig zu regenerieren, und zwar bis zu einer Aktivität, die  
20 fabrikneuen Katalysatoren entspricht oder sogar etwas darüber liegt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Phosphorverunreinigungen werden in den gleichen Arbeitsschritten auch einige andere Metall- bzw. Metalloidverbindungen mit entfernt. Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert:

25

Die Erfindung wird nun anhand der Beispiele näher erläutert:

#### Beispiel 1



-8-

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 3 g/kg wird auf eine 1,5 n  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Tensidzusatz bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Der Katalysator verbleibt 15  
5 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und weiterbehandelt.

#### Beispiel 2

10

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2,0 n  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung mit Tensidzusatz bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der Katalysator verbleibt 0,5 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit  
15 wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und weiterbehandelt.

#### Beispiel 3

20

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2,5 n Ammoniumcarbonatlösung mit Tensidzusatz bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Der Katalysator verbleibt 15  
Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und  
25 weiterbehandelt.

#### Beispiel 4

30

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2 n Calciumacetat-Lösung bei einer Temperatur von

-9-

60°C eingestellt. Der Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden  
5 die Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen, mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.

#### Beispiel 5

10

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine gesättigte Calciumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit  
15 einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen und in ein wäßriges Neutralisationsbad, welches Oxalsäure enthält, eingetaucht. In dieser Neutralisationslösung verbleibt das Katalysatormodul 2 Stunden.  
20 Anschließend wird der Katalysator mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.

#### Beispiel 6

25 Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2 n Ammoniumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Der Katalysator verbleibt 15 Stunden in der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Anschließend wird der Katalysator in eine 2 n  
30 Ammoniumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der

-10-

Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die  
5 Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen und in ein wäßriges Neutralisationsbad, welches Oxalsäure enthält, eingetaucht. In dieser Neutralisationslösung verbleibt das Katalysatormodul 2 Stunden. Anschließend wird der Katalysator mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.  
10 Nach dem Trocknen wird der Katalysator in eine wäßrige Lösung eines Vanadiumsalzes, welche 6,75 g/l Vanadium enthält, bei einer Temperatur von 20°C eingebracht und verbleibt darin 0,5 Stunden. Anschließend wird der Katalysator mit Heißluft getrocknet.

15

20

25

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren mit verimderter  
5 Aktivität aufgrund von Akkumulation von Phosphor und  
Phosphorverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Katalysatoren mit einer im wesentlichen wäßrigen Lösung von  
wasserlöslichen alkalisch reagierenden Erdalkalisalzen,  
Ammoniumhydroxid oder alkalisch reagierenden Ammoniumsalzen  
10 oder wasserlöslichen organischen Aminen mit einem pk zwischen  
etwa 2,5 bis 5,5 behandelt und überschüssiges Alkali durch eine  
nachfolgende Behandlung mit anorganischen oder organischen  
Säuren neutralisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 Erdalkalihydroxide oder wasserlösliche Salze wie Acetate, Carbonate  
oder Oxalate, Ammoniumacetat, -carbonat, -oxalat oder Amine,  
insbesondere Methylamin eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 nach der Alkalibehandlung eine Neutralisation des Restalkali durch  
Bildung wasserlöslicher Salze organischer oder anorganischer Säuren  
erfolgt, insbesondere durch Phosphorsäure, schwefelige Säure oder  
Oxalsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Ameisensäure, Essigsäure,  
Weinsäure, Chloressigsäuren, Benzolsulfonsäure oder Sulfanylsäure.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 sowohl der alkalischen als auch der sauren Behandlungslösung  
anionische, kationische, amphotere, nichtionische oder zwitterionische  
Tenside zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
Tenside in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-% eingesetzt werden.

-12-

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 100°C erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Reaktionslösung während der Einwirkungszeit der alkalischen oder sauren Lösung bewegt und/oder daß die sauren oder alkalischen Reaktionslösungen in Bewegung gehalten werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Hub bewegt und/oder die Reaktionslösungen durch Rühren oder Umpumpen in Bewegung gehalten werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionslösung zusätzlich eine Behandlung mit niederfrequenten Schwingungen oder Ultraschall erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die niederfrequenten Schwingungen mit 20 bis 1.000 Hz und Ultraschall mit 10.000 bis 100.000 Hz, vorzugsweise von etwa 20.000 bis 50.000 Hz eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung und die Ultraschallbehandlung in getrennten Becken nacheinander durchgeführt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einer mechanischen Vorbehandlung zur Entfernung von Flugstaub und/oder einer Vorbehandlung mit Wasser unterzogen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der Behandlung mit der Säurelösung mit Wasser gespült und getrocknet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ggf. nach dem Trocknen eine Nachimprägnierung mit wasserlöslichen Verbindungen der Aktivatorenelemente durchgeführt wird.

-13-

15. Regenerierter Denox-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 unterzogen wurde.

5

10

15

20

25

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10042

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/96

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 974 397 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 26 January 2000 (2000-01-26) claim 3	1-3, 15
X	EP 0 353 467 A (BASF AG) 7 February 1990 (1990-02-07)	1-3, 6-8, 13-15
Y	page 3, line 26 - line 58	4, 5, 9
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1989-134853 XP002119338 & JP 01 080444 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.), 27 March 1988 (1988-03-27) abstract	1-15
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2004

Date of mailing of the international search report

23/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10042

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 914 256 A (RODEWALD PAUL G) 3 April 1990 (1990-04-03) cited in the application claim 1	9
Y	----- US 2001/006929 A1 (BUDIN RICHARD ET AL) 5 July 2001 (2001-07-05) claim 1 -----	4,5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10042

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0974397	A	26-01-2000	JP 3059136 B2	04-07-2000
			JP 2000037635 A	08-02-2000
			JP 3059137 B2	04-07-2000
			JP 2000037634 A	08-02-2000
			CA 2268039 A1	24-01-2000
			EP 1325779 A1	09-07-2003
			EP 0974397 A2	26-01-2000
			US 2001012817 A1	09-08-2001
EP 0353467	A	07-02-1990	DE 3824464 A1	25-01-1990
			AT 69561 T	15-12-1991
			DE 58900473 D1	02-01-1992
			EP 0353467 A1	07-02-1990
JP 1080444	A	27-03-1989	NONE	
US 4914256	A	03-04-1990	US 4992614 A	12-02-1991
US 2001006929	A1	05-07-2001	WO 0012211 A1	09-03-2000
			AT 209963 T	15-12-2001
			AU 5140099 A	21-03-2000
			DE 59900514 D1	17-01-2002
			EP 1107824 A1	20-06-2001
			US 2001015038 A1	23-08-2001

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10042

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01D53/96

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 974 397 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 26. Januar 2000 (2000-01-26) Anspruch 3	1-3,15
X	EP 0 353 467 A (BASF AG) 7. Februar 1990 (1990-02-07)	1-3,6-8, 13-15
Y	Seite 3, Zeile 26 - Zeile 58	4,5,9
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1989-134853 XP002119338 & JP 01 080444 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.), 27. März 1988 (1988-03-27) Zusammenfassung	1-15

---  
-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Januar 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

23/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 914 256 A (RODEWALD PAUL G) 3. April 1990 (1990-04-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	9
Y	US 2001/006929 A1 (BUDIN RICHARD ET AL) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Anspruch 1 -----	4,5

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10042

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0974397 A	26-01-2000	JP 3059136 B2	04-07-2000
		JP 2000037635 A	08-02-2000
		JP 3059137 B2	04-07-2000
		JP 2000037634 A	08-02-2000
		CA 2268039 A1	24-01-2000
		EP 1325779 A1	09-07-2003
		EP 0974397 A2	26-01-2000
		US 2001012817 A1	09-08-2001
EP 0353467 A	07-02-1990	DE 3824464 A1	25-01-1990
		AT 69561 T	15-12-1991
		DE 58900473 D1	02-01-1992
		EP 0353467 A1	07-02-1990
JP 1080444 A	27-03-1989	KEINE	
US 4914256 A	03-04-1990	US 4992614 A	12-02-1991
US 2001006929 A1	05-07-2001	WO 0012211 A1	09-03-2000
		AT 209963 T	15-12-2001
		AU 5140099 A	21-03-2000
		DE 59900514 D1	17-01-2002
		EP 1107824 A1	20-06-2001
		US 2001015038 A1	23-08-2001